Münster.1929 №5 Phil. Diss

Chemie

Untersuchungen über die Alterung des Aluminiumoxydes des Magnesiumhydroxydes und des Goldhydroxydes

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf.

Vorgelegt von

Karl Bergmann

aus Hamm i. W.

1929

1927

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen K.-G. Ohlau i. Schl.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1927.

Dekan: Prof. Dr. Ettlinger — Referent: Prof. Dr. Fricke

Korreferent: Geh.-Rat Prof. Dr. Schenck

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

I. Löslichkeitsbestimmungen verschiedener Aluminiumoxydpräparate in Alkalien 2

1. Darstellung und Reinigung der einzelnen Aluminiumoxydpräparate 2

2. Löslichkeitsbestimmungen der aus frisch gefälltem Hydroxyd dargestellten Oxydpräparate . 4

3. Löslichkeitsbestimmungen der aus gealtertem Hydroxyd dargestellten Oxydpräparate . . 10

4. Die Untersuchungen der Bodenkörper . . . 14

II. Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von kristallisiertem Mangesiumhydroxyd 15

III. Alterungserscheinungen des Goldhydroxydes . 22

1. Darstellung und Reinigung des Hydroxydes . 22

2. Die Durchführung der Goldanalysen . . . 27

3. Die Wassergehaltsbestimmungen des Goldhydroxydes 29

4. Das Ergebnis der Löslichkeitsbestimmungen des Goldhydroxydes in Alkalien 30

Literaturverzeichnis.

Pogg. Ann. 27, 275 (1883).
De Schulten, Compt. rend. 101, (1885) 72.
Croß, (I. chem. Soc. 35, 795; I. B. 1879, 179.
H. Rose, (Pogg. 74, (1848) 429).
van Bemmelen, Rec. trav. chem. Pays Bas. 7, 85 I. B. 1888, 281.
Comp. rend. 101 (1885) 72.
Chem. Nr. 25, 258; I. B. 1872, 239.
Ann. 165, 38; I. B. 1873, 259.
Ann. 159, 34; I. B. 1871 (283).
Zt. f. physik. Chem. 10, 81.
C. 1925, I. 481. B. 58, 363—75.
Zt. f. phys. Chem. 113, 248—260.
Zt. f. Elektrochemie 26, 129; C. 1920, I. 852.
Zt. f. angew. Chem. 35, 557—58; 132, 273—88.
Zt. f. anorg. u. allg. Chem. 134, 344; C. 1924 I. 2870.
Zt. f. anorg. u. allg. Chem. 136, 48; C. 1924 II. 1071.
Fignier (I. Pharm. (3), 12. 401. I. B. 1847/48, 451.
Thomson, (Journ. f. prakt. Chem. 13 (1876) 337).
Dumas, Ann. Chim. Phys. 44 (1830) 179.
Prany, Ann. Chim. Phys. (3) 31, 480; I. B. 1850, 333.
Vanino, Ber. 38, (1905) 462.
Vanino u. Seemann, Ber. 1899, 1968.

In früheren Arbeiten sind schon viele Untersuchungen über die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Alkalien angestellt worden. Das Aluminiumhydroxyd z. B. ändert unter dem Einfluß von Alkalien mit der Zeit völlig seinen Charakter. Die gelöste Menge des Aluminiumhydroxydes strebt zunächst dem Lösungs-Gleichgewichtszustande zu. Nachdem dieser erreicht ist, nimmt sie wieder ab. Das Aluminiumhydroxyd geht in stabilere Formen über, es wird schwerer löslich und fällt allmählich als sogenantes kristallinisches Aluminiumhydroxyd[1] wieder aus. Der Wassergehalt ist danach verringert und die Form verändert. Das Hydroxyd ist nicht mehr gallertig, sondern dicht und grobteilig. Es fällt aus den Laugen je nach den Versuchsbedingungen kristallin oder einmal mehr, einmal weniger dicht kryptokristallin aus. Diese Erscheinungen faßt man zusammen unter dem Begriff der „Alterung" des Aluminiumhydroxydes.

In der vorliegenden Arbeit sollten nun ähnliche Untersuchungen mit aus diesen verschiedenen Aluminiumhydroxyden dargestellten Oxyden gemacht werden, um festzustellen, welche Zusammenhänge zwischen Hydroxyd und Oxyd einerseits und zwischen den einzelnen Oxyden untereinander andererseits bestehen.

Im folgenden Abschnitt der Arbeit sollen noch die Ergebnisse der Untersuchungen gebracht werden, die bei der versuchten Darstellung des schon bekannten kristallisierten Magnesiumhydroxydes[2] nach den gewöhnlichen Alterungsmethoden angestellt wurden.

Da sich die Untersuchungen über die Löslichkeit des Aluminiumoxydes über einen längeren Zeitraum erstreckten, und sich die Resultate der einzelnen Versuche nur sehr langsam einstellten, wurden nebenher, um die Zeit der Arbeit besser auszufüllen, auch Untersuchungen über eine evtl. „Alterung" des Goldhydroxydes angestellt. Die begonnenen Arbeiten führten in dieser Richtung zu keinem Ergebnis. Die Erfahrungen und Beobachtungen, die hierbei gemacht wurden, sollen am Schluß der Arbeit dargelegt werden.

1) Pogg. Ann. 27, 275 (1883).
2) De Schulten, Compt. rend. 101, (1885) 72.

I. Löslichkeitsbestimmungen verschiedener Aluminiumoxydpräparate in Alkalien.

Bei den Untersuchungen über die Lölichkeit von Aluminiumoxyd in Alkalien war es zunächst von Interesse, festzustellen, welches von beiden, das Oxyd oder sein Hydrat Al_2O_3 $3H_2O$, die größere Löslichkeit haben würde, um dadurch zu entscheiden, welches von beiden die stabilere Form ist. Weiterhin sollten diese Versuche zeigen, ob auch an den Oxyden eine Alterung in analoger Weise wie an den Hydroxyden festzustellen ist. Da zu diesen Untersuchungen die Oxyde verschiedener Aluminiumhydroxyde verwandt wurden, war eine Klärung der Frage nötig, welches dieser Oxyde die geringste Löslichkeit besitzt und sich somit als die stabilere Form erweist. Bei diesen Arbeiten wurden die Oxyde des frisch gefällten und des kristallinischen Hydroxydes verwandt. Gleichzeitig wurden von beiden Oxyden bei verschiedenen Temperaturen entwässerte Präparate benutzt, um zu sehen, ob ein bei Rotglut entwässertes Präparat ebenso schnell altert wie ein z. B. bei 200° geglühtes Präparat. Zuletzt war bei diesen Untersuchungen eine Klärung der Frage erforderlich, wieweit unter dem Einfluß der Alkalien eine Rehydratation des Oxydes zu Hydroxyd eintreten würde, damit außer dem Vergleich der beiderseitigen Löslichkeit einwandfrei festgestellt werden konnte, ob das Oxyd oder sein Hydrat unter Alkalien die stabilere Form ist.

1) Darstellung und Reinigung der einzelnen Aluminiumoxydpräparate.

Um die Untersuchungen durchzuführen, wurde zunächst ein frisches, durch Ausfällen von Aluminiumsulfat mit Ammoniak in der Kälte gewonnenes Hydroxyd dargestellt. Zur Reinigung des Hydroxydes wurde das Präparat solange mit kaltem Wasser gewaschen und abdekantiert, bis sich der Niederschlag nicht mehr klar absetzte. Dann wurde es durch Elektrodialyse im Dreizellenapparate, in dem das Wasser in den Elektrodenräumen alle 3—5 Stunden erneuert wurde,

weiter gereinigt. Um auf Reinheit des Präparates zu prüfen, wurde eine Probe des Hydroxydes gelöst und dann auf das Vorhandensein von Chlor und Sulfat geprüft. Auf Chlor mußte deshalb geprüft werden, weil dem Aluminiumsulfat verdünnte Salzsäure zugegeben worden war, um es leichter in Lösung zu bringen.

Schon nach 2—3 Tagen war das Präparat völlig von Chlorionen frei. Das Sulfation dagegen wanderte viel langsamer zu den Elektroden und es bedurfte einer Reinigung von mehreren Wochen, um das Aluminiumhydroxyd auch ganz frei von Sulfationen zu erhalten.

Daneben wurde das schon bekannte Aluminiumhydroxyd in kristallinischer Form dargestellt. Es wurde eine an Aluminiumhydroxyd stark konzentrierte Aluminatlösung vom spez. Gewicht 1,2 hergestellt. Aus dieser Lösung fiel nach langem Stehen unter Luftabschluß ein dichter, fein zerteilter kristallinischer Niederschlag aus.

Dieses Hydroxyd brauchte zur Reinigung nicht elektrodialysiert zu werden. Schon durch tagelanges Auswaschen mit kaltem Wasser war es völlig rein zu halten.

Beide Hydroxyde wurden dann nach der Reinigung an der Luft getrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben.

Während ein Teil dieser beiden Hydroxyde bei Rotglut über dem Tecklubrenner zu Oxyd geglüht wurde, ließ man eine andere Menge bei verschiedenen Temperaturen im elektrischen Ofen solange entwässern, bis sich die bei den betreffenden Temperaturen herrschende Gewichtskonstanz eingestellt hatte. Es dauerte oft mehrere Wochen, bis die gewünschten, konstanten Wassergehalte der Oxyde erreicht waren.

Nach dem Glühen ließ man die Präparate vor jeder Wassergehaltsbestimmung über P_2O_5 im Exsikkator erkalten, da sie an der feuchten Luft mit der Zeit wieder Wasser anzogen.[3]

In der nachstehenden Tabelle sind die verschiedenen Temperaturen und die bei diesen vorhandenen Wassergehalte der Oxyde angegeben:

Frisch gefälltes Hydroxyd.

Temperatur:	Rotglut	415°	315°	215°
Wassergehalt:	%	9,00%	—	16,22%

3) Croß (I. chem. Soc. 35, 795; I. B. 1879, 179).

Gealtertes Hydroxyd.

Temperatur:	Rotglut	415°	315°	215°
Wassergehalt:	%	2%	5,28%	10,41%

2) Die Löslichkeitsversuche mit „gealterten" Oxydpräparaten in Alkalien.

Die Versuche wurden in 100 ccm fassenden Erlemeyerkölbchen aus Jenaer Glas angesetzt und bei einer Versuchstemperatur von 30° dauernd im Thermostaten geschüttelt. Es wurde mit wechselnden Bodenkörpermengen und verschiedensten Alkalikonzentrationen gearbeitet.

Sobald sich die einzelnen Lösungen nach einer gewissen Schüttelzeit in den Erlenmeyerkölbchen bei der Temperatur von 30° im Thermostaten klar abgesetzt hatten, wurden die Proben zur Analyse aus ihnen entnommen. Es wurden jedesmal 5 ccm abpipettiert und gewogen.

Die Aluminiumoxyde reagierten mit den zugegebenen konzentrierten Alkalien unter ziemlich starker Erwärmung. Sie entziehen also den Alkalien teilweise das Wasser,[4] um sich zu hydratisieren. Das Aluminiumoxyd löst sich somit in Alkalien erst dann, wenn es sich vorher zu dem Hydroxyd hydratisiert hat.

Um das gelöste Aluminiumhydroxyd zu bestimmen, wurde solange Kohlensäuregas[5] eingeleitet, bis die mit Phenolphtalein rot gefärbten Lösungen völlig farblos waren. Das Hydroxyd wurde abfiltriert und gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen. Im Filtrat samt Waschwasser wurde dann durch Titration mit Normalsäure und Methylorange als Indikator die jeweilige Normalität bestimmt.

Wie aus den nachfolgenden Versuchsreihen zunächst zu ersehen ist, übt die Temperatur, bei der die einzelnen Präparate entwässert wurden, keinen Einfluß auf den Beginn der abnehmenden Löslichkeit aus. Das bei 215° entwässerte Oxyd verringert seine Löslichkeit nicht eher als das bei Rotglut völlig dehydratisierte Oxyd. Eine Abnahme der Löslichkeit tritt in allen Fällen erst nach drei Monaten ein. Die Löslichkeitszahlen der Hydroxyde in den Alkalien sind kleiner als die unter denselben Bedingungen erhaltenen Löslichkeits-

4) H. Rose (Pogg. 74, (1848) 429).
5) van Bemmelen (Rec. trav. chim. Pays Bas. 7, 85, I. B. 1888, 281.

werte der entsprechenden Oxyde. Das Aluminiumhydroxyd ist also stabiler als sein Oxyd.

Auch macht sich der Unterschied in der gelösten Menge Aluminiumoxyd in gleichen Zeiten bei gleichen Bodenkörpermengen und denselben Alkalikonzentrationen der verschieden getemperten Oxydpräparate bemerkbar. Während sich von dem bei Rotglut entwässerten Oxyd nur 0,0270 g nach 46 Tagen bei 1,5 gr Bodenkörper und ca. 9 fach normaler Lauge in 5 ccm lösen, gehen von dem bei 215° entwässerten Oxyd unter denselben Versuchsbedingungen in derselben Zeit 0,2114 g Al_2O_3 in Lösung. Die Löslichkeit dieser beiden Oxyde steht ungefähr in dem Verhältnis 1 : 9.

Die Schütteldauer wurde im Höchstfalle auf einen Zeitraum von über 7 Monaten ausgedehnt. Auch hängt die Menge des Gelösten von der Bodenkörpermenge ab. Je größer die Menge des Bodenkörpers ist, desto größer ist auch die Menge des Gelösten.

Allmählich nimmt die Löslichkeit der bei 400° entwässerten Oxydpräparate nach dem Fallen der Löslichkeitswerte in allen Versuchsreihen nach einer bestimmten Zeit wieder zu. In manchen Fällen ist eine Zunahme der Löslichkeit um mehr als das Doppelte zu verzeichnen.

Alle diese Tatsachen, das allmähliche Ansteigen, das Wiederabfallen und das besonders bei den bei 400° geglühten Oxyden zu beobachtende Wiederansteigen der Löslichkeitswerte in den einzelnen Versuchsreihen zwingen zu der Annahme, daß hier mehrere chemische Vorgänge ineinander greifen und sich gegenseitig beeinflussen.

Das chemische Gleichgewicht der Löslichkeit von Aluminiumoxyd und NaOH stellt sich erst nach sehr langer Zeit und äußerst träge ein. Die Reaktion zwischen beiden geht außerordentlich langsam vor sich. Ebenso zeigt die Beobachtung bei den entsprechenden Dampfdruckbestimmungen der Aluminiumoxyde, daß sich auch hier ein Gleichgewicht nur sehr schwer und träge einstellt.

In den Bodenkörpern hat sich auch aus dem Oxyd nach und nach durch Hydratisierung teilweise Hydroxyd gebildet. Bei der Untersuchung der Bodenkörper muß dann bei den einzelnen Oxydpräparaten eine mehr oder weniger starke Hydratisierung bezw. Rückbildung von Hydroxyd beobachtet werden können. Auch das in den Bodenkörpern gebildete

Hydroxyd beteiligt sich an dem in der Lösung vorhandenen Gleichgewicht. Gleichzeitig treten wahrscheinlich auch Alterungsvorgänge auf, die sich in dem Gleichgewicht des Systems Aluminiumoxyd-NaOH störend bemerkbar machen. Allmählich strebt aber das herrschende Gleichgewicht immer mehr der Ruhelage zu und in der Lösung nimmt somit die Menge des gelösten Aluminiumoxydes dauernd zu.

Aber einwandfreie Schlüsse aus den gemachten Beobachtungen zu ziehen, ist schwer möglich, da die Vorgänge in dem Bodenkörper zu sehr ineinander übergehen.

In den folgenden Tabellen sind nun die Zahlenergebnisse der einzelnen Versuchsreihen angegeben.

Versuche 1—3 sind mit dem bei Rotglut entwässertem Aluminiumoxyd durchgeführt worden.

1. Versuch:

3 gr. Aluminiumoxyd mit 50 ccm 5,89 normaler NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,0282	0,0119	5,65	3 Std.
6,0282	0,0162	5,66	2 Tage
6,0527	0,0386	5,58	23 „
6,0780	0,0548	5,74	57 „
6,0724	0,0526	5,72	114 „
6,0613	0,0540	5,74	172 „
6,0425	0,0548	5,72	220 „

2. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 5,89 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,0096	0,0061	5,68	3 Std.
5,9863	0,0062	5,68	2 Tage
6,0386	0,0211	5,81	23 „
6,0386	0,0261	5,81	57 „
6,0796	0,0158	5,77	114 „
6,0546	0,0168	5,78	172 „

3. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 8,77 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,4083	0,0096	8,85	3 Std.
6,5513	0,0276	8,21	25 Tage
6,5528	0,0270	8,89	46 „
6,5441	0,0268	8,81	114 „
6,5168	0,0070	8,81	172 „

Versuche 4—9 sind mit dem 415° entwässerten Aluminiumoxydpräparat mit 2% Wassergehalt durchgeführt worden.

4. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 5,89 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,0691	0,0174	5,77	2 Tage
5,9985	0,0308	5,41	15 „
6,0284	0,0764	5,42	63 „
5,9985	0,0758	5,41	105 „
6,0328	0,0600	5,37	127 „
6,0500	0,0800	5,39	157 „
6,1065	0,0800	5,41	167 „

5. Versuch:

3 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 5,48 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,0305	0,0517	5,45	10 Tage
5,9164	0,0689	5,42	21 „
6,3076	0,1986	5,35	74 „
6,1162	0,1328	5,41	101 „
6,0400	0,1364	5,39	127 „
6,1055	0,1420	5,38	165 „
6,0195	0,1650	5,41	175 „
6,1390	0,1940	5,44	190 „

6. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 8,77 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,5242	0,0172	8,76	2 Tage
6,5540	0,0473	8,74	37 „
6,4185	0,0344	8,69	103 „
6,4540	0,0342	8,51	130 „
6,5408	0,0228	8,68	175 „
6,4690	0,0599	8,67	200 „
6,5548	0,0585	8,72	205 „
6,5440	0,0625	8,74	225 „

7. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,8112	0,0218	10,28	10 Tage
6,8820	0,0433	11,34	21 „
6,6429	0,0830	11,25	69 „
6,9026	0,0840	11,24	110 „
6,8394	0,0758	11,20	140 „
6,9326	0,0980	11,21	170 „
6,8995	0,1107	11,24	175 „
6,7850	0,1100	11,24	190 „

8. Versuch:

3 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,8120	0,0420	11,23	10 Tage
6,8307	0,0722	11,21	21 „
6,7062	0,1508	11,05	69 „
6,8918	0,1550	11,12	110 „
6,9418	0,1986	10,96	140 „
6,9700	0,1500	11,05	170 „
6,8620	0,1750	11,03	175 „
6,9445	0,1825	11,14	190 „

9. Versuch:

4,5 g Bodenkörper mit 50 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,8723	0,0613	11,28	10 Tage
6,6489	0,0975	11,18	21 „
6,8902	0,2090	10,94	69 „
6,9138	0,2092	11,16	110 „
6,9066	0,2918	10,40	140 „
6,8625	0,2050	10,73	170 „
7,0845	0,2550	10,74	175 „
7,1040	0,2500	10,82	190 „

Versuch 10 ist mit dem bei 315° entwässerten Aluminiumoxyd mit 5,28% Wassergehalt durchgeführt worden.

10. Versuch:

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,5600	0,1227	8,72	16 Tage
6,6712	0,1853	8,68	43 „
6,5968	0,1878	8,75	67 „
6,5635	0,1850	8,60	100 „
6,6200	0,1796	8,67	125 „
6,5294	0,1632	8,62	139 „

Versuche 11 und 12 sind mit dem bei 215° entwässerten Aluminiumoxydpräparat mit 10,41% Wassergehalt durchgeführt worden.

11. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd sind mit 50 ccm 9,02 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,6247	0,1629	8,71	16 Tage
6,6365	0,2114	8,79	43 „
6,6540	0,2116	8,41	67 „
6,6439	0,2346	8,55	100 „
6,5784	0,2120	8,48	125 „
6,6166	0,2117	8,52	139 „

12. Versuch:

4,1 g Aluminiumoxyd sind mit 50 ccm 9,02 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,6024	0,2264	8,54	16 Tage
6,6002	0,2563	8,29	43 „
6,6488	0,2480	8,55	67 „
6,6682	0,3124	8,62	100 „
6,6156	0,2932	8,60	125 „
6,7238	0,2946	8,62	139 „

3. Löslichkeitsbestimmungen der aus frisch gefälltem Hydroxyd dargestellten Oxydpräparate.

Diese Löslichkeitsbestimmungen wurden ebenso wie die mit den „gealterten" Aluminiumoxydpräparaten angesetzten Versuche durchgeführt.

Es wurde ebenfalls bei einer Versuchstemperatur von 30° im Thermostaten geschüttelt. Die Schüttelversuche wurden auf einen Zeitraum von ungefähr 7 Wochen ausgedehnt. Die Löslichkeit der beiden Oxyde des aus kristallinischem und des aus frisch gefälltem Hydroxyd dargestellten Oxydes stehen im Verhältnis 1 : 2. Von den beiden Oxydpräparaten, die bei Rotglut entwässert waren, lösten sich bei 1,5 g Bodenkörper und ca. 9 fach normaler NaOH. von dem kristallinischen Oxyd nach 25 Tagen 0,0276 g Al_2O_3 und von dem aus frisch gefälltem Hydroxyd dargestellten Oxyd nach 22 Tagen 0,0602 g Al_2O_3. Da das aus kristallinischem Hydroxyd dargestellte Oxyd die geringste Löslichkeit besitzt, ist es als die stabilere Form von beiden anzusprechen.

Auch hier macht sich ebenso wie bei den aus kristallinischem Hydroxyd dargestellten Oxyden die Abhängigkeit der Löslichkeit von dem verschieden starken Glühen der Oxyde bemerkbar. Von einem bei 215° getempertem Oxyd wird auch bei diesen Versuchen unter fast denselben Versuchsbedingungen ungefähr 9 mal soviel gelöst wie von einem bei Rotglut entwässerten Oxyd.

Im übrigen ist fast in allen Fällen bei den neuen Löslichkeitsversuchen zu beobachten, daß die Löslichkeit mit der Zeit immer mehr zunimmt. Eine Abnahme wurde nur in zwei

Versuchsreihen beobachtet. Das bei Rotglut entwässerte Oxyd, mit ca. 9 fach normaler NaOH. geschüttelt, zeigte nach 43 Tagen eine Abnahme der Löslichkeit; auch bei den Löslichkeitsbestimmungen von dem bei 415° entwässerten Oxyd, mit 11,36 fach normaler NaOH. geschüttelt, gingen die Zahlenwerte zurück.

Es liegen hier wohl dieselben Verhältnisse vor, wie man sie in den Lösungen der kristallinischen Oxyde annehmen kann. Auch hier wird es ziemlich lange dauern, ehe sich ein völliges chemisches Gleichgewicht einstellt. In dieses Gleichgewicht werden sicherlich ebenso verschiedene andere chemische Vorgänge eingreifen, die im Bodenkörper vor sich gehen und in Wechselwirkung mit der Lösung stehen. Eine Bodenkörperuntersuchung wird auch bei diesen Oxydpräparaten wahrscheinlich eine teilweise Hydratisierung ergeben. Die wirklichen Verhältnisse in den einzelnen Versuchen festzustellen, ist hier umso schwieriger, als die Untersuchungen nur im Höchstfalle auf einen Zeitraum von ungefähr 2 Monaten ausgedehnt wurden. In den nachstehenden Tabellen sind die Löslichkeitswerte dieser Versuche angegeben.

Versuche 1 bis 3 sind mit dem bei Rotglut entwässerten Aluminiumoxydpräparat durchgeführt.

1. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 9,2 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,6222	0,0602	9,00	22 Tage
6,5610	0,0890	8,87	42 „
6,5660	0,0754	8,64	72 „
6,4376	0,0763	8,59	93 „

2. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,8693	0,0442	11,29	22 Tage
6,8338	0,0490	11,15	42 „
6,8160	0,0574	11,03	72 „
6,8230	0,0657	11,00	93 „

3. Versuch:

3 g Aluminiumoxyd mit 50 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
6,8498	0,1218	11,00	22 Tage
6,9537	0,1454	11,00	42 „
6,9882	0,1836	11,02	72 „
6,7274	0,1829	10,84	93 „

Versuche 4—8 sind mit dem bei 415° entwässerten Aluminiumoxydpräparat mit 9,00% Wassergehalt durchgeführt worden.

4. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd sind mit 25 ccm 5 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
2,5202	0,0676	5,48	7 Tage
2,4132	0,0805	5,18	14 „
2,4734	0,0814	5,19	21 „
2,4948	0,1008	5,18	32 „
2,4820	0,0898	5,20	40 „
2,4274	0,1004	5,22	48 „

5. Versuch:

0,75 g Aluminiumoxyd mit 25 ccm 9,06 norm NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
2,6420	0,0388	8,86	7 Tage
2,6732	0,0504	9,03	14 „
2,6618	0,0490	9,03	21 „
2,6444	0,0510	8,82	32 „
2,6381	0,0546	8,71	40 „
2,6918	0,0568	8,73	48 „

6. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd mit 25 ccm 9,06 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
2,6222	0,0706	8,67	7 Tage
2,6967	0,0872	8,85	14 „
2,6388	0,0860	8,74	21 „
2,6900	0,0903	8,87	32 „
2,6921	0,0974	8,70	40 „
2,7944	0,1032	8,75	48 „

7. Versuch:

0,75 g Aluminiumoxyd mit 25 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
2,7586	0,0400	11,20	7 Tage
2,7581	0,0476	11,12	14 „
2,7352	0,0510	11,20	21 „
2,7230	0,0515	11,12	32 „
2,7418	0,0432	11,14	40 „
2,7356	0,0446	11,08	48 „

8. Versuch:

1,5 g Aluminiumoxyd mit 25 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
2,7364	0,0640	11,25	7 Tage
2,7572	0,0792	10,94	14 „
2,8272	0,0815	11,01	21 „
2,8112	0,0883	10,88	32 „
2,7381	0,0844	10,61	40 „
2,7819	0,0832	10,63	48 „

Versuche 9—10 sind mit dem 215° Aluminiumoxydpräparat mit 16,22% Wassergehalt durchgeführt worden.

9. Versuch:

2,5 g Aluminiumoxyd mit 20 ccm 9,02 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
2,7576	0,1891	8,48	7 Tage
2,7346	0,1918	8,26	14 „
2,7224	0,1992	8,18	21 „
2,7491	0,2086	8,13	32 „

10. Versuch:

2,5 g Aluminiumoxyd mit 20 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt.

Gewicht der 5 ccm	Gelöste g Al_2O_3	Normalität	Zeit
2,8508	0,2000	10,53	7 Tage
2,9192	0,2177	10,35	14 „
2,7450	0,2222	10,15	21 „
2,9491	0,2264	10,28	32 „

4. Die Untersuchung der Bodenkörper.

Die gesamten Bodenkörper wurden nach Abdekantieren des verbliebenen Lösungsmittels solange mit kaltem Wasser gewaschen, bis sie nach ungefähr 2 Tagen völlig alkalifrei waren. Sie wurden dann 8—14 Tage über frisch gekörntem Chlorkalzium getrocknet. Eine Kristallbildung war unter dem Mikroskop in keinem einzigen Präparat zu erkennen.

Von sämtlichen Bodenkörpern wurde dann nacheinander der Wassergehalt bestimmt. Zunächst wurden die aus kristallinischem Aluminiumhydroxyd dargestellten Oxydpräparate untersucht. In allen Fällen wurde eine Wasseraufnahme festgestellt. Die völlig entwässerten Präparate zeigten durchweg einen Wassergehalt von 3—5 Prozent. Besonders stark war die Zunahme des Wassergehaltes bei den bei 415° entwässerten Oxydpräparaten. Bei diesen Bodenkörpern war der Wassergehalt um den 4—5 fachen Betrag, und zwar von 2 auf ca. 10 Prozent gestiegen. Diese bedeutende Wasseraufnahme des Bodenkörpers läßt deutlich erkennen, daß hier eine teilweise Rehydratation eingetreten ist, die dann auch in gewissen Grenzen die gefundenen Löslichkeitszahlen der einzelnen Versuche mit beeinflußt hat. In der nachstehenden Tabelle stehen zu Anfang die Prozentzahlen der Wassergehalte der aus kristallinischem Hydroxyd dargestellten Oxydpräparate, und am Schluß diejenigen der aus frisch gefälltem Hydroxyd dargestellten Bodenkörper vor und nach dem Schütteln mit Alkali.

Wassergehalte der Aluminiumoxyde vor und nach den Löslichkeitsuntersuchungen.

I. Die „kristallinischen" Oxydpräparate.

g Bodenkörpermenge	° Entwässerungstemperatur	Normalität der NaOH	Wassergehalt in % vorher	nachher
1,5	Rotglut	8,77	—	2,60
1,5	Rotglut	8,89	—	2,80
1,5	415	5,89	2	10,24
1,5	415	8,77	2	9,40
1,5	415	11,36	2	7,13
3	415	11,36	2	9,14
4,5	415	11,36	2	8,13
3	415	5,48	2	8,18

2,85	315	9,02	5,28	14,10
1,5	215	9,02	10,41	16,21
4,1	215	9,02	10,41	16,41

II. Die „frisch gefällten" Oxydpräparate.

g Bodenkörper-menge	° Entwässerungs-temperatur	Normalität der NaOH	Wassergehalt in % vorher	nachher
1,5	Rotglut	9,02	—	4,75
3	Rotglut	11,36	—	4,95
1	Rotglut	11,36	—	4,18
1,5	415	11,36	9	11,60
0,75	415	11,36	9	10,80
1,5	415	9,02	9	10,60
0,75	415	9,02	9	9,86
1,5	415	5,00	9	9,92

Wie aus den Zahlenwerten dieser Tabelle zu erkennen ist, kann man auch bei diesen Bodenkörpern eine deutliche Rehydratisierung erkennen. Nur hat der Wassergehalt entsprechend der kürzeren Schütteldauer weniger zugenommen. Die bei Rotglut entwässerten Präparate zeigen ebenso wie die bei derselben Temperatur entwässerten „kristallinischen" Präparate einen Wassergehalt von 1—5%. Es scheinen danach alle völlig entwässerten Oxyde ohne Rücksicht auf ihre Vorgeschichte nach einem Zeitraum von mindestens 3 Monaten bei der Behandlung mit konzentrierten Alkalilaugen ca. 5% Wasser aufzunehmen. Aus diesen Untersuchungen folgt somit, daß das Hydroxyd unter Alkalien die stabilere Form ist.

II. Untersuchungen über das Magnesiumhydroxyd.

In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit sollen die Ergebnisse der Untersuchungen gebracht werden, die bei der versuchten Darstellung des kristallisierten Magnesiumhydroxydes, welches als Mineral Brucit in der Natur kristallisiert vorkommt, gemacht wurden. Wohl ist es De Schulten[6] 1885 schon gelungen, das Magnesiumhydroxyd in kristallisierter Form darzustellen. Er erhitzte 12 g $MgCl_2$. 6 H_2O mit 60 g H_2O und 34 g KOH auf eine Temperatur von 210°. Aus dieser Schmelze schieden sich nach dem Erkalten gut ausgebildete Kristalle von Magnesiumhydroxyd aus.

6) Comp. rend. 101, (1885) 72.

Es sollte nun einmal versucht werden, das Magnesiumhydroxyd auf dem Wege der „Alterung" mit ähnlichen Arbeitsmethoden darzustellen, wie sie z. B. erfolgreich bei Zink- und Aluminiumhydroxyd angewandt worden sind. Diese Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Zu einem Gemisch von Lösungen von 10% Ammoniak und von stark gesättigter Ammoniumchloridlösung wurde so lange unter ständigem Umschütteln tropfenweise aus einer Bürette bei Zimmertemperatur gesättigte Magnesiumchloridlösung zugegeben, bis eine schwache Trübung blieb. Diese so gewonnene Lösung wurde in einer Druckflasche mehrere Stunden im Wasserbade auf 60° erwärmt. Das ausgefallene Produkt war grobflockig, leicht filtrierbar, aber völlig amorph.

Eine auf dieselbe Weise angesetzte Lösung ließ, ohne daß sie erwärmt wurde, nach einigen Stunden einen Niederschlag ausfallen, der sich bei der mikroskopischen Untersuchung als aus lauter kleinen verfilzten Nädelchen bestehend, erwies.

Anfangs konnte man glauben, die gesuchten Magnesiumhydroxydkristalle vor sich zu haben. Aber da sich der Niederschlag durch das Auswaschen mit Wasser derart veränderte, daß er seine kristallinische Struktur verlor und als amorphes Pulver zurückblieb, und da auch der Glühverlust von dem auf diese Weise gewaschenen und an der Luft getrockneten Materials nicht mit dem theoretischen Glühverlust des Magnesiumhydroxydes übereinstimmte, war als sicher anzunehmen, daß diese Kristallnädelchen kein kristallisiertes Magnesiumhydroxyd waren.

Vielmehr sollte dieser mikrokristallinische Niederschlag nach Literaturangaben kristallisiertes basisches Magnesiumchlorid sein. Davis[7] erhielt aus einer ammoniakalischen $MgCl_2$-Lösung nach mehrstündigem Stehen einen mikrokristallinischen Niederschlag von verfilzten Nädelchen, die nach kurzem Waschen mit Wasser eine Zusammensetzung von 5 MgO. $MgCl_2$—$13H_2O$ haben sollten. Nach längerem Waschen hinterblieb $Mg(OH)_2$ mit 66,33% MgO. und 33,67% H_2O. Krause[8] erhielt diese Kristallnädelchen nach einer anderen Darstellungsweise. Durch Erwärmen von frisch gebranntem MgO mit wässrigem $MgCl_2$ bei Abschluß von CO_2 soll MgO unter Schütteln auf dem Wasserbade in nadelför-

7) Chem. N. 25, 258; I. B. 1872, 239.
8) Ann. 165, 38; I. B. 1873, 259.

mige Kristalle übergehen, die nach dem Trocknen über Natronkalk eine Zusammensetzung von 10 $MgO:MgCl_2 \cdot 18H_2O$ besitzen sollen. Auch Bender[9] glaubte 2 Verbindungen 5 $MgO \cdot MgCl_2$ und 9 $MgO \cdot MgCl_2$ mit wechselndem Wassergehalte gefunden zu haben. Nach Krause sollen aber die zuletzt angegebenen Verbindungen durch die Kohlensäure der Luft zersetzt worden und in Wirklichkeit nur Gemenge sein.

Diese hier erwähnten Literaturhinweise stimmen verhältnismäßig wenig in der Angabe der Zusammensetzung dieser basischen Chloride überein.

Sämtliche bisher beschriebenen mikrokristallinischen Niederschläge dieser Art erleiden, wie schon oben erwähnt worden ist, durch Kohlensäure, besonders aber durch die Feuchtigkeit eine Zersetzung. Da sie nun nach allen bekannten Literaturangaben mit Wasser ausgewaschen worden sind, so ist wohl anzunehmen, daß die Darsteller dieser Verbindungen ein mehr oder minder stark zersetztes Produkt analysiert haben.

Daraus läßt sich auch wohl die Unstimmigkeit in der Angabe der Zusammensetzung der basischen Chloride erklären. Es wurde darum zunächst versucht, die verschiedensten kristallinischen Niederschläge dieser Art vor der Analyse durch Auswaschen mit ammoniakalischem Alkohol rein zu erhalten. Die auf diese Weise ausgewaschenen Bodenkörper wurden an der Luft getrocknet und daraufhin der Prozentgehalt an Chlor und Magnesium bestimmt. Je nach den Konzentrationsmengen der einzelnen Komponenten der Lösungen, mit denen die untersuchten Bodenkörper im Gleichgewicht standen, wurden stets andere Werte für Chlor und Magnesium gefunden. Es dauerte zum mindesten 3 Tage, ehe sich völliges Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper eingestellt hatte.

Wenn man die gefundenen Prozentzahlen von Chlor und Magnesium zu Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid umrechnet, und die an 100 fehlenden Prozente als Wasser einsetzt, so kommt man zu folgenden Prozentzahlen, die in einer nebenstehenden Reihe durch ihre entsprechenden Molzahlen ausgedrückt sind.

---

9) Ann. 159, 34; I. B. 1871 (283).

I.

16,72%	$MgCl_2$	entsprechen	1	Mol	$MgCl_2$,
44,00%	MgO	„	6,2	„	MgO
39,28%	H_2O	„	12,4	„	H_2O

II.

19,22%	$MgCl_2$	entsprechen	1	Mol	$MgCl_2$,
34,52%	MgO	„	4,2	„	MgO
46,26%	H_2O	„	12,75	„	H_2O

III.

16,41%	$MgCl_2$	entsprechen	1	Mol	$MgCl_2$,
37,52%	MgO	„	5,45	„	MgO
46,07%	H_2O	„	15,57	„	H_2O

IV.

19,51%	$MgCl_2$	entsprechen	1	Mol	$MgCl_2$,
33,19%	MgO	„	4,02	„	MgO
47,30%	H_2O	„	12,83	„	H_2O

V.

15,48%	$MgCl_2$	entsprechen	1	Mol	$MgCl_2$,
12,46%	MgO	„	1,5	„	MgO
71,36%	H_2O	„	18,05	„	H_2O

Aus dem Vergleiche dieser angegebenen Zahlen kann man zunächst erkennen, daß die molekulare Zusammensetzung der Bodenkörper je nach den Konzentrationen der einzelnen Darstellungskomponenten der Lösung wechselt. Weiterhin ist zu beobachten, daß die Ergebnisse der Analysen in keinem einzigen Falle zu ganzzahligen Molverhältnissen in den untersuchten Verbindungen geführt haben. Die Ursache ist wahrscheinlich nur in einer gewissen Zersetzung der Bodenkörper zu suchen, die sicherlich durch das Trocknen der Präparate an der Luft bedingt worden ist.

Um die Frage nach der wirklichen Zusammensetzung dieser Verbindungen endgültig zu klären, wurde zuletzt auf die sogenannte „Restmethode" von F. A. H. Schreinemakers[10] zurückgegriffen. Mit Hilfe dieser Methode soll es möglich sein, die Zusamenmsetzung eines Doppelsatzes zu bestimmen, wenn die Verbindung nicht ohne Zersetzung von der Lösung

10) Zt. f. physik. Chem. 10, 81.

getrennt werden kann. Man analysiert den Teil einer Lösung, der mit dem Bodenkörper im Lösungsgleichgewicht steht, und dann den Rest der Lösung mit Bodenkörper. Bei der graphischen Darstellung der Analysenwerte erhält man für Lösung und Bodenkörper je einen bestimmten Punkt. Durch Verbindung dieser beiden Punkte erhält man eine gerade Linie, deren Lage umso genauer festgelegt ist, je weiter die Punkte auseinander liegen. Es läßt sich dies dadurch erreichen, wenn man möglichst viel Bodenkörper und wenig Lösung nimmt. Auf ähnliche Weise bestimmt man noch Linien anderer Lösungsgleichgewichte des betreffenden Systems. Der Schnittpunkt dieser Linien gibt durch seine Lage die genaue und wahre Zusammensetzung der untersuchten Verbindung an.

Um diese gestellte Aufgabe praktisch durchzuführen, wurden 16 in ihrer Zusammensetzung verschiedene Lösungen angesetzt. Es wurde mit 10% Ammoniak und mit bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen von Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid gearbeitet. Wie die Zusammensetzungen der einzelnen Lösungen beschaffen waren, geht aus den nachfolgenden Angaben hervor:

1)	30	ccm	$MgCl_2$	2,5	ccm	NH_4Cl	5	ccm	NH_3
2)	45	„	„	5	„	„	22	„	„
3)	45	„	„	5	„	„	11	„	„
4)	45	„	„	5	„	„	5	„	„
5)	45	„	„	5	„	„	14	„	„
6)	90	„	„	5	„	„	20	„	„
7)	60	„	„	5	„	„	15	„	„
8)	40	„	„	2,5	„	„	5	„	„
9)	90	„	„	4	„	„	12,5	„	„
10)	60	„	„	5	„	„	15	„	„
11)	70	„	„	2	„	„	10	„	„
12)	50	„	„	2	„	„	10	„	„
13)	80	„	„	5	„	„	20	„	„
14)	100	„	„	5	„	„	25	„	„
15)	100	„	„	10	„	„	15	„	„
16)	100	„	„	5	„	„	15	„	„

Es dauerte ca. 3 Tage, ehe sich in den einzelnen Ansätzen das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper eingestellt hatte. Die Niederschläge fielen sämtlich bei einer Zimmertemperatur von 23° aus. Es wurde jedesmal in der

Lösung und im Bodenkörper außer Chlor und Magnesium das gesamt vorhandene Ammoniak bestimmt. Es konnte nämlich immerhin der Fall sein, daß diese kristallinischen Niederschläge keine einfachen basischen Magnesiumchloride waren, sondern evtl. Magnesiumkomplexe sein konnten, die auch Ammoniak enthielten.[11] Wenn auch in den früheren Untersuchungen dieser Arbeit, ebenso wie in denjenigen, die in der Literatur angegeben worden sind, niemals Ammoniak festgestellt worden ist, so konnten diese untersuchten Komplexe trotzdem vor der Analyse NH_4 enthalten haben. Es konnte sehr wohl möglich sein, daß dieser Bestandteil durch das Behandeln mit Wasser bezw. Alkohol herausgewaschen worden ist.

Wenn man in der nachstehenden Analysentabelle die Prozentzahlen zwischen Lösung und Bodenkörpern in den ersten 5 Ansätzen vergleicht, so ist zwischen ihnen nur ein geringer Unterschied zu erkennen. Da in den ersten Ansätzen die Bodenkörper nur eben schwach von der Lösung abgesaugt worden sind, wurden in den folgenden Ansätzen der Bodenkörper nach dem Absaugen noch so stark wie eben möglich abgepreßt, um auf diese Weise größere Unterschiede zwischen den Analysenwerten der Lösung und den zugehörigen Bodenkörpern zu erreichen, wodurch eine genauere Feststellung der einzelnen Punkte und damit auch des Schnittpunktes ihrer Verbindungslinien bedingt werden sollte.

Analysentabelle.

	Lösung:	Bodenkörper:		Lösung:	Bodenkörper:
1. NH_4	2,31%	2,00%	5.	3,80%	3,52%
Cl	15,95	16,67		17,77	17,67
Mg	4,84	6,60		4,80	6,43
2. NH_4	2,17	1,94	6.	2,21	1,79
Cl	12,41	12,72		18,31	18,06
Mg	3,78	8,55		5,53	7,20
3. NH_4	5,91	5,29	7.	3,36	2,73
Cl	13,90	14,16		18,13	17,55
Mg	3.30	6,25		5,05	8,17
4. NH_4	3,98	3,22	8.	3,64	3,00
Cl	17,96	17,85		14,54	15,14
Mg	5,00	8,48		3,87	8,30

11) C. 1925, I. 481. B. 58 363—75.

9.	NH_4	2,25	2,00	13.	2,36	1,49
	Cl	19,80	19,64		18,56	17,77
	Mg	6,13	8,40		5,53	12,03
10.	NH_4	2,50	1,98	14.	1,92	1,33
	Cl	20,00	19,34		19,99	18,93
	Mg	6,08	9,83		6,23	11,90
11.	NH_4	2,75	1,98	15.	4,01	2,76
	Cl	18,52	17,84		17,22	16,00
	Mg	5,70	11,03		4,80	11,92
12.	NH_4	3,13	2,26	16.	2,03	1,44
	Cl	18,71	17,31		19,61	18,21
	Mg	5,35	12,50		5,96	12,20

Bei einer graphischen Darstellung der gefundenen Prozentzahlen von Chlor und Magnesium für Lösungen und Bodenkörper würden sich Schnittpunkte ergeben, deren Zahlenwerte durch entsprechende Molzahlen ausgedrückt, zu den 2 folgenden Verbindungen führen würden, wenn man gleichzeitig die an 100 fehlenden Prozentzahlen durch Wasser ausdrückt:

$$Mg\ Cl_2 \cdot MgO \cdot 16H_2O$$
$$2\ Mg\ Cl_2 \cdot MgO \cdot 36H_2O$$

Aus dem Verlauf der Linien in einem Diagramm Ammoniak Magnesium würde eindeutig hervorgehen, daß in den reinen Bodenkörpern kein Ammoniak enthalten ist, da die meisten Linien, ohne sich zu schneiden, fast parallel der O-Linie zulaufen.

Als besondere Schwierigkeit bei der Anwendung der Restmethode von Schreinemakers ergab sich bei diesen Untersuchungen die Tatasache der geringen Differenz der prozentualen Zusammensetzung zwischen den Lösungen und ihren zugehörigen Bodenkörpern. Infolgedessen lagen die entsprechenden Punkte von Lösung und Bodenkörper sehr nahe beieinander. Eine erfolgreiche Anwendung der Restmethode ist eben nur dann möglich, wenn die Punkte von Lösung und Bodenkörper möglichst weit auseinander liegen. Um so sicherer ist dann die Lage der Linien und ihr gemeinsamer Schnittpunkt und damit auch die Zusammensetzung der untersuchten Verbindung festgelegt.

III. Untersuchungen über die Alterung des Goldhydroxydes.

Die Metallhydroxyde von Aluminium, Chrom und Zink[12] sind in letzter Zeit in verschiedenen Arbeiten auf ihre Alterung hin untersucht worden. Da diese Verbindungen Hydroxyde mit schwach saurem Charakter sind, so war es sehr interessant, einmal zu untersuchen, ob und wie weit bei dem Goldhydroxyd, das auch, wie die vorhin genannten Verbindungen, ebenfalls in Alkalien unter Salzbildung löslich ist, eine Alterung nachzuweisen ist.

Die Ergebnisse der zu diesem Zwecke angestellten Löslichkeitsversuche können aber nicht verwandt werden, um eine Alterung des Goldhydroxydes zu beweisen. Durch die nachträgliche Bodenkörperuntersuchung wurde eine mehr oder weniger starke Reduktion des Goldhydroxydes zu Aurooxyd bezw. zu Metall nachgewiesen.

Immerhin wurden bei der Darstellung und Reinigung des Goldhydroxydes die verschiedensten Tatsachen und Erscheinungen beobachtet, die den Hauptinhalt dieses Abschnittes der vorliegenden Arbeit bilden.

1. Darstellung und Reinigung des Goldhydroxydes.

Zur Darstellung des Goldhydroxydes wurde chemisch reines Gold in Königswasser gelöst und durch langandauerndes Abrauchen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salpetersäure befreit.

Von allen in der Literatur[13] angegebenen Darstellungen wurde die von Thomson (Journ. f. prakt. Chem. 13 (1876) 337) angewandte Methode zur Darstellung des Goldhydroxydes verwandt. Dieser fällte das Hydroxyd aus Goldchloridlösung mit Natronlauge. Sehr schwierig war es anfangs, auf diese Weise das Hydroxyd zu gewinnen. In manchen Fällen kam es sofort zu einer Ausfällung, aber zumeist löst sich der entstehende Niederschlag sofort zu einer dunkelroten Lösung wieder auf. Es wurde auch versucht, das Goldhydroxyd

12) Zt. f. phys. Chem. 113. 248—60. Zt. f. Elektrochemie 26, 129; C. 1920 I 852. Zt. f. angew. Chem. 35, 557—58; 132, 273—88. Zt. f. anorg. u. allg. Chem. 134, 344; C. 1924 I 2870. Zt. f. anorg. u. allg. Chem. 136, 48; C. 1924 II, 1071.

13) Fignier (I. Pharm. (3), 12, 401; I. B. 1847/48, 451). Thomson (Journ. f. prakt. Chem. 13, (1876) 337). Dumas (Ann. Chim. Phys. 44 (1830) 179). Frany (Ann. Chim. Phys. (3) 31, 480; I. B. 1850, 333).

analog wie Aluminiumhydroxyd[14] durch Einleiten von Kohlensäuregas in Aluminatlösungen aus Auratlösungen durch Fällen mit Kohlensäure zu erhalten. Nach 1—2 stündigem Einleiten kam es auf diese Weise zu einer rotbraunen Fällung von Goldhydroxyd von der Farbe des Antimonsulfides. Aber die zu geringe Ausfällung konnte kein dauerndes Verfahren ergeben. Die Gegenwart von bedeutenden Elektrolytmengen schien die Ausfällung zu begünstigen.

Um festzustellen, ob das Hydroxyd bei saurer oder alkalischer Reaktion am besten ausfiele, wurde eine eingewogene Menge chemisch reinen, durch Reduktion von Goldchloridlösung gewonnenen Goldes in einen Rundkolben mit destilliertem Wasser gegeben. Nach 24stündigem Einleiten von Chlorgas hatte sich in dem Kolben der größte Teil des Goldes gelöst. Die Lösung wurde filtriert und auf 100 ccm im Meßkölbchen aufgefüllt. In je 10 ccm wurde der Gehalt an Gold und Chlor quantitativ bestimmt. Die Analysen ergaben eine derartige Zusammensetzung, daß 1 Goldatom 5 Chloratomen entsprach.

Von dieser ihrer Zusammensetzung nach bekannten Lösungen wurden dann in 10 ccm zunächst 2 Chloratome mit der entsprechenden Menge Alkali neutralisiert. Es trat eine kaum merkliche Fällung ein. In je weiteren 10 ccm wurden nacheinander 3, 4, 5 Chloratome neutralisiert. Daraufhin wurde die 3 Chloratomen entsprechende Menge Alkali am Ueberschuß hinzugegeben.

Diese Versuche zeigten, daß die beste Ausfällung vorlag, wenn 3 Chloratome neutralisiert waren. Die Bedingung für die günstige Ausfällung war bei noch saurer Reaktion der Lösung vorhanden.

Die beste und schnellste Ausfällung wurde erhalten, wenn aus stark konzentrierter Goldchloridlösung mit mehrfach normaler Natronlauge gefällt und auf diese Weise das Flüssigkeitsvolumen nicht all zu sehr vergrößert wurde. Das Goldhydroxyd fiel dann mit rotgelber Farbe aus. Das Filtrat hatte noch saure Reaktion. Diese Ausfällung war sehr günstig. Ueber 70 Prozent des zu Goldchlorid gelösten Goldes wurde so als Goldhydroxyd gewonnen.

Bei den Hydroxydfällungen wurde zweimal die Erscheinung beobachtet, daß ausgefälltes Goldhydroxyd beim Aus-

14) van Bemmelen (Rec. trav. chim. Pays Bas. I. 85, I. B. 1888, 281).

waschen mit kaltem Wasser auf dem Filter seine hellrote Farbe änderte, einen braunschwarzen Ton annahm und mit dieser Färbung binnen kurzer Zeit kolloidal quantitativ in Lösung ging. In ähnlicher Weise geschah es, daß sich von einer Goldhydroxydlösung der erste Anteil, der sofort filtriert wurde, in normaler Weise auswaschen ließ, während der zweite Anteil des Niederschlages, der vielleicht eine Stunde gestanden hatte, nach der Filtration mit rotbrauner Farbe in Lösung ging, wenn er mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Bei einem der qualitativen Löslichkeitsversuche von Goldhydroxyd in Alkalien wurde ebenfalls beobachtet, daß schon reines ausgewaschenes Goldhydroxyd nach dem Schütteln mit starker Lauge ebenfalls nach dem Auswaschen mit braunschwarzer Farbe kolloidal in Lösung ging.

Um festzustellen, ob geringe Mengen von OH-Ionen peptisierend auf das Hydroxyd eingewirkt hatten, wurde völlig alkalifreies Hydroxyd nebeneinander mit verschiedenen Konzentrationen NaOH geschüttelt; möglicherweise würde bei irgend einer Konzentration die Bildung einer kolloidalen Goldhydroxydlösung von statten gehen.

Angefangen wurde mit einer $\frac{n}{10}$ normalen NaOH-Lösung, die in der fortlaufenden Versuchsreihe immer um das zehnfache verdünnt wurde. Es wurde jedesmal eine bestimmte Gewichtsmenge Goldhydroxyd mit 10 ccm solcher NaOH-Lösungen geschüttelt und zwar in einem Konzentrationsbereich von $\frac{n}{10}$ bis $\frac{n}{1000000}$. Aber in keinem einzigen Falle bildeten sich derartige vorher beobachtete kolloidale Goldhydroxydlösungen.

Die Bildung dieser kolloidalen Lösung kann man vielleicht auch auf eine andere Ursache zurückführen. Nach der Angabe im Gmelin-Kraut soll sich durch längeres Kochen von neutraler Lösung von Goldchlorid mit KOH Aurooxyd bilden. Auch durch längeres Kochen von wässrigem Kaliumaurioxyd für sich soll Au_2O entstehen. Sicher und einwandfrei ist diese Angabe aber noch nicht. Frisch gefälltes Auroxyd[15] hat die Fälligkeit, beim Auswaschen mit kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe kolloidal in Lösung zu gehen. Es ist nun möglich, daß sich bei der Ausfällung des Goldhydro-

15) Vanino (Ber. 38, (1905) 462).

xydes aus den konzentrierten Goldchloridlösungen durch die auftretende Reaktionswärme teilweise Aurooxyd gebildet haben kann, das dann peptisierend auf das Goldhydroxyd eingewirkt hat.

Um festzustellen, ob in der braunschwarzen Lösung Aurooxyd vorhanden war, mußte das kolloidal Gelöste durch Elektrolytzusatz wieder ausgefällt und eine Sauerstoffbestimmung mit dem ausgefällten Material gemacht werden. Zu der kolloidalen Lösung wurde zur Ausfällung als Elektrolyt NaCl gegeben.

Das gut ausgewaschene völlig chlorfreie und bis zur Konstanz getrocknete Material wurde dann analysiert. Gold, Sauerstoff und Wassergehalt wurden nebeneinander in einer Versuchsapparatur bestimmt. Die Bestimmungen wurden in einem mehrfach gebogenen Glasrohr aus schwerschmelzbarem Glase vorgenommen. Die bei der Zersetzung des Goldhydroxydes entwickelte Menge Sauerstoff wurde in einem mit 10% Glyzerinwasser gefüllten Azotometer aufgefangen. Vor und nach der Durchführung der Analyse wurde bei jeder Bestimmung die Zimmertemperatur dicht am Azotometer abgelesen und der jeweilige Barometerdruck gemessen. In der nachstehenden Tabelle sind die Analysenwerte des untersuchten Materials angegeben.

Tabelle I.

Eingewogene g Substanz	Zurückgebliebene g Gold	Sauerstoff gemessen in ccm	Sauerstoff in g umgerechnet	g An_2O_3 gefunden	g An_2O_3 berechnet	Wassergehalt in %
0,0429	0,0351	3,0	0,0039	0,0390	0,0394	8,15
0,1183	0,0961	7,7	0,0101	0,1062	0,1079	8,58

Wie die Zahlenwerte in dieser Tabelle ergeben, sind die Unterschiede zwischen den gefundenen und berechneten Sauerstoffmengen nur gering. Sie können, wenn sie nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen sind, auf einer teilweisen Reduktion von Aurioxyd zu Aurooxyd beruhen. Diese geringe Menge von Aurooxyd kann wahrscheinlich genügen, um peptisierend auf das ausgefällte Goldhydroxyd zu wirken, und es somit kolloidal in Lösung zu bringen. Es müßte durch Versuche noch eine Erklärung der Tatsache gebracht werden, warum sich das Goldhydroxyd verschiedentlich mit braunschwarzer und einmal mit dunkelroter Farbe löste.

Das Hydroxyd wurde durch das Auswaschen mit kaltem Wasser immer dunkler und körniger. Um die Reinigung des Goldhydroxydes zu beschleunigen, wurde versucht, es durch Zentrifugieren zu reinigen. Aber die Art dieser Reinigung war nicht sehr zweckmäßig. Es zeigte sich, daß mit zunehmendem Reinheitsgrade sich immer stärker werdende Suspensionen bildeten, die sich nur schwer und langsam absetzten. Es wurde auch versucht, das Hydroxyd durch Elektrodialyse chlorfrei zu erhalten.

Wie empfindlich das Goldhydroxyd gegen organische Einflüsse ist und wie sehr es vor solchen geschützt werden muß, zeigt folgender Vorgang. Nachdem der elektrische Strom mehrere Stunden durch das Elektrodialysiergefäß hindurchgeschickt worden war, hatte sich an der Anode, die aus mehreren Graphitstäben bestand, eine tief dunkelrote kolloidale Goldlösung gebildet. Durch den Kitt der Glaswand, durch die das Elektrodialysiergefäß in Anoden- und Kathodenraum getrennt war, wurde das Goldhydroxyd zum Teil in äußerst feiner Form zu kolloidalem Golde reduziert; es wanderte, da die Membran nicht dicht genug war, mit seiner negativen Ladung zur Anode und bildete dort die dunkelrote Lösung. In gleicher Weise wirkte beim Dialysieren des Goldhydroxydes in einer tierischen Blase diese schon reduzierend auf das Metallhydroxyd ein.

Ein anderer Reinigungsversuch im Dreizellenapparat mit Kollodiummembranen führte nicht zur Bildung solcher kolloidalen Goldlösung.

Um festzustellen, ob das Gold nur in dreiwertiger Form vorlag, wurden von jedem frisch gefällten Goldhydroxyd neben den Wasserbestimmungen gleichzeitig Sauerstoffbestimmungen durchgeführt. Gleichzeitig wurde untersucht, wie groß die Beständigkeit des Goldhydroxydes gegenüber einer längeren Bestrahlung mit elektrischem Bogenlicht ist. Das längere Zeit über P_2O_5 im Vakuum im Dunkeln getrocknete Material wurde dann zum Teil in gut verschlossenen Glasröhrchen 14 Tage dem Sonnenlicht und zum anderen Teil mehrere Stunden lang dem Licht einer Bogenlampe ausgesetzt.

In der nachstehenden Tabelle sind zunächst zu Anfang die Zahlenwerte von dem vor Licht geschätzten, frisch gefällten über P_2O_5 im Vakuum getrockneten Präparat und

dann die Analysen desselben Materials angegeben, das einer verschiedenen Belichtung ausgesetzt worden ist. In allen drei Fällen ist eine eingetretene Reduktion kaum zu erkennen, und der Wassergehalt entspricht durchweg 2 Molekula H_2O.

Das analysierte Material hat die Zusammensetzung $Au_2^0{}_3$ 2 H_2O.

Tabelle II.

1. Vor Licht geschütztes Goldhydroxyd.

Eingewogene g Substanz	Zurückgebliebene g Gold	O_2 gemessen in ccm	O_2 umgerechnet in g	g An_2O_3 gef.	g An_2O_3 ber.	Wassergehalt in %
0,1463	0,1214	13,80	0,0144	0,1358	0,1373	7,86
0,1340	0,1102	9,80	0,0128	0,1230	0,1236	7,76
2. 14 Tage dem Sonnenlicht ausgesetztes Goldhydroxyd.						
0,1022	0,0842	7,80	0,0102	0,0944	0,0943	7,73
0,2290	0,1882	6,00	0,0211	0,2093	0,2108	7,96
3. Mehrere Stunden mit einer elektrischen Bogenlampe bestrahltes Goldhydroxyd.						
0,1038	0,0864	7,50	0,0099	0,0963	0,0968	7,23
0,0877	0,0730	4,40	0,0058	0,0788	0,0818	10,11

2. Die Durchführung der Goldanalysen.

Einige Schwierigkeiten machten zu Anfang die Goldanalysen der Proben aus den Löslichkeitsversuchen. Da gleichzeitig mit der Goldbestimmung die Alkalititraten einhergehen mußte, wurde die Reduktion in alkalischer Lösung vorgenommen. Das Gold mußte darum nach dem Verfahren von Vanino[16] durch Reduktion mit Wasserstoffsuperoxyd ausgefällt werden. Nach dieser Methode soll das Gold bei alkalischer Reaktion auf Zusatz von H_2O_2 als Reduktionsmittel schon in der Kälte quantitativ ausfallen. Der Reaktionsverlauf soll nach der Gleichung: $2\ AuCl_3 + 3H_2O + 6KOH = 2\ Au + 6KCl + 6H_2O$ vor sich gehen.

Zu jeder Analyse wurden 5 ccm Lösungsmittel genommen, die auf ungefähr 100 ccm verdünnt wurden. Es wurde dann Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuß hinzugegeben. Aber es trat nicht die geringste Ausfüllung von Gold ein.

16) Vanino u. Seemann, Ber. 1899, 1968.

Auch längeres Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade führte nicht zum Ziele.

Es wurde dann versucht, eine Ausfällung durch gleichzeitige Zugabe von Elektrolyten zu bewirken. Durch die Elektrolyse einer solchen Lösung wurde festgestellt, daß das Goldhydroxyd zur Kathode wanderte. Da es also in kolloidaler Lösung positiv geladen war, wurde zunächst zur Ausfällung als Elektrolyt Calciumsulfat genommen. Durch Zusatz des letzteren wurde die Ausfällung schneller bewirkt, als wenn Kochsalz als Elektrolyt zugegeben wurde. Bei Gipszusatz und H_2O_2 als Reduktionsmittel fiel zunächst ein weißer Niederschlag aus, der mit der Zeit einen grünlichen und zuletzt einen tief schwarzen Ton annahm.

Zunächst war nun zu untersuchen, woraus sich dieser auf Gipszusatz ausfallende Niederschlag zusammensetzte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis sich im Filtrat auf Zusatz von Baryumchlorid keine Reaktion auf SO_4 Ion nachweisen ließ. Der währenddessen tief dunkel gewordene Niederschlag wurde in Königswasser gelöst und durch mehrfaches Abrauchen mit konz. Salzsäure die überschüssige Salpetersäure verjagt. Aus dieser Lösung wurde mit H_2O_2 als Reduktionsmittel bei alkalischer Reaktion das Gold ausgefällt und abfiltriert. Im Filtrat wurde auf Calzium und Schwefelsäure geprüft. Beide Ionen ließen sich deutlich und einwandfrei nachweisen. Der durch Gipszusatz ausgefallene Niederschlag war ein Gemenge von Calziumhydroxyd, Calziumsulfat und Goldhydroxyd mit teilweise reduziertem Gold.

Es wurde nun versucht, die Goldbestimmung auf eine andere Weise durchzuführen. Es wurde etwas weniger als die der bekannten Alkalikonzentration entsprechende Menge eingestellter Normalsalzsäure hinzugegeben. Der Neutralisationspunkt war dann ungefähr erreicht. Die jedesmal zur Analyse verwandten 5 ccm Lösung zeigten nach ihrer Verdünnung auf 100 ccm kaum die geringste Färbung. Sowie aber die Lösung bei der Titration mit Salzsäure in die Nähe des Neutralpunktes kam, nahm sie eine tiefgelbe Färbung an, welches wahrscheinlich auf einen Hydrolysenvorgang zurückzuführen ist. Wenn nun Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben wurde, gelang die Reduktion ganz glatt und quantitativ.

Es wurde dann längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, um das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören. Gleichzeitig ballte sich der in äußerst feiner Verteilung abgeschiedene Niederschlag zu gröberen Teilchen zusammen und ließ sich dann besser filtrieren. Im Filtrat wurde dann die vor der Ausfällung des Goldes begonnene Titration mit Normalsalzsäure und Methylorange als Indikator zu Ende geführt, und so die jeweilige Normalität der betreffenden Laugenkonzentration bestimmt.

3. Wassergehaltsbestimmungen des Goldhydroxydes.

Das Goldhydroxyd, das zu diesen Wassergehaltsbestimmungen herangezogen wurde, war durch mehrfach normale Natronlauge aus salpetersäurefreier konzentrierter Goldchloridlösung ausgefüllt und in der oben angegebenen Weise bis zur Chlor- und Alkalifreiheit gereinigt worden. Verschiedene Anteile dieses in der Kälte gefällten Präparates wurden dann über verschiedenen Trockenmitteln bis zur Konstanz getrocknet. Als Trockenmittel wurden verwandt: Luft, Chlorcalzium, konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, welches mehrere Wochen im Vakuum auf das Hydroxyd einwirkte. Mit keinem dieser Trockenmittel war es möglich, wasserfreies Goldoxyd zu erhalten. Nur durch langandauerndes Trocknen über P_2O_5 im Vakuum gelang es, bis zum Goldoxyd mit 2 Molekülen Wasser zu kommen. In der nachstehenden Tabelle sind die Wassergehalte des Goldhydroxydes über den einzelnen Trockenmitteln, gleichzeitig ausgedrückt in Prozent- und Molekülzahlen, angegeben.

Tabelle III.

Wassergehalt von Goldhydroxyd über verschiedenen Trockenmitteln.

Trockenmittel	Wassergehalt %	Berechnet Mole H_2O pro An_3O_3	in % ausgedrückt
An der Luft getrocknet	24,01	8	24,56
	24,46		
Ueber Clorcalzium getrocknet	10,46	3	10,88
	11,21		
Ueber konz. Schwefels. getr.	8,64	2,5	8,24
	8,55		
Ueber P_2O_5 im Vakuum getr.	7,73	2	7,53
	7,55		

4. Das Ergebnis der Löslichkeitsbestimmungen in Alkalien.

Zu diesen Untersuchungen wurde frisch in der Kälte gefälltes Hydroxyd verwandt. Es wurde mit wechselnden Bodenkörpermengen und verschiedenen Alkalikonzentrationen gearbeitet. Das Hydroxyd wurde stets in 100 ccm fassenden, mit Gummistopfen verschlossenen Jenaer Kölbchen mit 50 ccm kohlensäurefreier NaOH-Lösung geschüttelt. Die Versuche wurden im Thermostat bei einer Versuchstemperatur von 30° durchgeführt.

Je 5 ccm wurden nach gewissen Zeitabständen aus der Lösung, in der sich der Bodenkörper bei der Temperatur von 30° im Thermostaten nach mehreren Stunden abgesetzte hatte, schnell abpipettiert, um den Eintritt von Kohlensäure aus der Luft in die Lösung zu vermeiden. Dann wurde in graduierten Meßkölbchen aus Jenaer Glas gewogen, und nach der Ausfällung des Goldes in der oben beschriebenen Weise die jeweilig vorhandene Normalität durch Titration mit Normalsalzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt.

Die in der beschriebenen Weise angesetzten Schüttelversuche ergaben die mit einer „Alterung" des Hydroxydes nicht im Einklang stehende Tatsache, daß besonders in den stark konzentrierten Alkalien die Menge des gelösten Goldes ständig zunahm. Nur die mit ca. 6 fach normaler Natronlauge angesetzten Versuche zeigten nach 8 Tagen eine gewisse Konstanz in der Menge des gelösten Goldes. Trotzdem die Schüttelversuche über einen Zeitraum von mehreren Monaten ausgedehnt wurden, konnte, wie die nachstehenden Tabellen zeigen, eine Abnahme des gelösten Goldes nicht beobachtet werden.

Tabelle IV.

1. 2 g feuchtes Goldhydroxyd mit 50 ccm 5,89 norm. NaOH. geschüttelt:

Gelöste g An in 5 ccm	0,0051	0,0062	0,0104	0,0139	0,0156	0,0173	0,0187	0,0187
Zeit: Tage	1	4	10	15	22	36	47	83

2. 2 g feuchtes Goldhydroxyd mit 50 ccm 5,29 norm. NaOH. geschüttelt:

Gelöste g An in 5 ccm	0,0058	0,0033	0,0071	0,0120	0,0153	0,0370	0,0116	0,0053
Zeit: Tage	0,5	1	5	14	25	62	130	170

3. 4 g feuchtes Goldhydroxyd mit 50 ccm 5,29 norm. NaOH. geschüttelt:

Gelöste g An in 5 ccm	0,0034	0,0059	0,0138	0,0284	0,0396	0,0256	0,0218
Zeit: Tage	0,5	1	4	10	21	35	102

4. 2 g feuchtes Goldhydroxyd mit 50 ccm 8,77 norm. NaOH. geschüttelt:

Gelöste g An in 5 ccm	0,0071	0,0084	0,0118	0,0138	0,0170	0,0168	0,0193
Zeit: Tage	1	3	10	15	22	36	47

5. 4 g feuchtes Goldhydroxyd mit 50 ccm 8,77 norm. NaOH. geschüttelt:

Gelöste mg An in 5 ccm	3,7	8,4	18,4	28,2	35,8	37,6	49,1	64,9
Zeit: Tage	0,5	1	3	10	21	36	61	130

6. 2 g feuchtes Goldhydroxyd mit 50 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt:

Gelöste mg An in 5 ccm	6,0	7,4	12,5	13,4	14,2	16,6	20,4	22,2
Zeit: Tage	0,5	1	5	11	15	42	108	160

7. 4 g feuchtes Goldhydroxyd mit 50 ccm 11,36 norm. NaOH. geschüttelt:

Gelöste mg An in 5 ccm	5,1	9,7	15,8	39,6	47,9	44,6	71,0	99,2
Zeit: Tage	0,5	1	3	12	22	36	91	120

Die Zahlenwerte dieser Löslichkeitstabelle lassen eine Alterung des Goldhydroxydes unter Alkalien nicht erkennen. Um das dauernde Ansteigen der Löslichkeitszahlen zu erklären, muß zunächst eine Untersuchung der Bodenkörper vorgenommen werden. Es muß in ihnen außer dem Wassergehalt noch der Sauerstoff bestimmt werden, um eine evtl. eingetretene Reduktion des Goldhydroxyds nachzuweisen. Erst dann ist es möglich, richtige Schlüsse aus den Ergebnissen der Löslichkeitsversuche zu ziehen.

Nach Abdekantieren des verbliebenen Lösungsmittels wurden die Bodenkörper solange mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich im Waschwasser kein Alkali mehr nachweisen ließ. Bei der mikroskopischen Untersuchung erwiesen sich die Bodenkörper als durchweg amorph. Eine Kristallbildung war in keinem einzigen Falle zu beobachten. Ueber frisch gekörntem Chlorkalzium wurden die einzelnen Präparate 8—14 Tage getrocknet und darauf fein zerrieben.

Die Untersuchung der Bodenkörper wurde dann in der zu Anfang der Arbeit beschriebenen Apparatur durchgeführt. Es wurde also Gold, Sauerstoff und Wassergehalt nebeneinander bestimmt, um zu prüfen, ob eine Dehydratation des

Hydroxydes eingetreten und ob und wie weit in den einzelnen Versuchen eine Reduktion zu Aurooxyd bezw. zu Metall eingetreten war. Schon mit dem bloßen Auge waren in einzelnen Präparaten kleine Goldflitterchen zu erkennen. Daraus ging schon mit Sicherheit hervor, daß in einzelnen Bodenkörpern eine teilweise Reduktion eingetreten war. Die angegebenen Prozentzahlen der nachstehenden Tabelle zeigen erstens, daß eine starke Reduktion in allen Fällen eingetreten ist, und zweitens, daß das Goldhydroxyd nach dem Schütteln mit Alkali und dem Trocknen über Chlorcalzium einen geringeren Wassergehalt als vorher besitzt.

Tabelle V.

Analysen der Bodenkörper.

Bodenkörpermenge g	Normalität der NaOH	Wassergehalt in %	Reduktion des Aurioxydes ausgerechnet als solches zu Aurooxyd.
2	5,29	5,48	99,00
2	5,89	6,13	76,79
2	8,77	6,88	72,63
2	11,36	6,61	87,75
4	5,29	8,81	61,25
4	8,77	9,23	58,16
4	11,36	10,62	54,10

Aus den Zahlenwerten dieser Tabelle folgt, wie schon gesagt, daß eine Reduktion in alien Fällen eingetreten ist, und zwar tritt der Sauerstoffverlust in den Grenzen von 50—100 Prozent auf. Je geringer die Bodenkörpermenge ist, die mit derselben Alkalimenge geschüttelt worden ist, umso mehr ist von dem vorhanden gewesenen Aurioxyd reduziert worden. Der Wassergehalt der einzelnen Bodenkörper wird umso kleiner, je weiter die Reduktion in ihnen fortgeschritten ist.

Die Reduktion ist darauf zurückzuführen, daß besonders in alkalischer Lösung jeder organische Stoff für Gold ein mehr oder weniger gutes Reduktionsmittel ist. So bewirkten vielleicht hier die Gummistopfen, mit denen die Versuchskölbchen verschlossen waren, oder irgend welche organische Substanzen, die sich noch in dem Alkali befanden, eine allmählich mit der Zeit immer mehr zunehmende Reduktion des Goldhydroxydes. Die bewirkte Reduktion verhindert somit, die wirklichen Löslichkeitswerte des Goldhydroxydes klar

zu erkennen. Das allmählich reduzierte Gold löst sich einmal mehr, einmal weniger kolloidal in der Lösung auf, und die Analysen ergeben dann Löslichkeitswerte, die sich mit denjenigen, welche einer Alterung des Goldhydroxydes unter Alkalien entsprechen würden, nicht in Einklang bringen lassen.

Diese Arbeit über Goldhydroxyd hat vorläufig nur die Bedeutung einer Voruntersuchung. Sie hat die Schwierigkeiten erkennen lassen, die der praktischen Ausführung der Aufgabe, eine Alterung des Goldhydroxydes festzustellen, entgegenstehen.

Einwandfreie Ergebnisse bei Löslichkeitsversuchen von Goldhydroxyd in Alkalien lassen sich wahrscheinlich erst erzielen, wenn mit völlig von organischen Verunreinigungen befreiten Alkalien gearbeitet wird. Es wird auch zweckdienlich sein, die Löslichkeitsbestimmungen in einer Sauerstoffatmosphäre durchzuführen, um die Bedingungen für eine Reduktion des Aurioxydes zu Aurooxyd bezw. Metall nach Möglichkeit auszuschalten. Auf diese Weise wird es dann sicherlich möglich sein, auch beim Goldhydroxyd eine einwandfreie „Alterung" nachzuweisen.

Herrn Professor Dr. R. Fricke, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, sage ich für die Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der Arbeit stets zuteil werden ließ, meinen aufrichtigen Dank.

Lebenslauf.

Als Sohn des Stationsvorstehers Ernst Bergmann am 1. März 1901 zu Hamm i.W. geboren, besuchte ich die Volksschule in Hamm und dann von Ostern 1911 die Rektoratschule in Soest. Im Herbst 1912 verließ ich diese Anstalt, um die Quinta der Oberrealschule zu Hamm zu besuchen. Von Ostern 1919 bis November 1919 trat ich als Soldat in den Grenzschutz ein, um nach meiner Rückkehr zur Schule im Kriegsteilnehmerkursus der Oberrealschule zu Hamm Ostern 1920 mein Reifezeugnis zu erhalten. Dann wandte ich mich dem Studium der Chemie zu. Vom Wintersemester 1920/21 war ich in Münster immatrikuliert. In Münster bestand ich am 2. Februar 1924 mein erstes, und am 8. Juli 1925 mein zweites Verbandsexamen. Von August 1925 ab arbeitete ich unter Anleitung des Herrn Professor Dr. Fricke an der vorliegenden Arbeit und promovierte am 20. Dezember 1927.